

<報文>溶鉄の窒素溶解度におよぼす溶質元素の影響に関する理論的考察

著者	斎藤 恒三, 津 安英
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	25
号	1
ページ	75-87
発行年	1969-10-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32568

溶鉄の窒素溶解度におよぼす溶質元素 の影響に関する理論的考察

斎藤 恒三* 津 安英*

Theoretical Investigation on the Effect of Solute Atoms on the Solubility of Nitrogen in Molten Iron. By Tunesô SAITO and Yasuhide TSU.

On the assumption that molten iron and iron alloys maintain a quasicrystalline structure, the solubility of nitrogen in molten iron and iron alloys was theoretically investigated by using the Bragg-Williams approximation, and an equation for the interaction parameter was obtained by using a probability in which only one nitrogen atom exists at the neighbouring site of a solute atom.

In order to investigate the interaction energy between solute atom, B, and nitrogen atom, N, it was assumed that (i) in molten iron all elements are characteristically ionized to some extent, (ii) the interaction energy consists of the ion-ion interaction energy, iron-electron interaction energy and strain energy caused by the difference in the size factor between the solute atoms.

And, the following equation was derived for the interaction energy φ_{BN} between B and N:

$$\varphi_{BN} = An + C$$

where A and C are constants which have different values for each group of solute elements having the same atomic radius, and n is the effective valency obtained from a free electron model.

These results were verified by the experimental data.

(Received June 19, 1969)

1. 緒 言

溶融鉄合金の窒素溶解度に関して、最近豊富な測定結果^{1), 2)}が報告されている。これらの報告によって二元系溶融鉄合金の窒素溶解度におよぼす溶質元素の影響を定量的に知ることが出来る。しかし溶質原子と溶解窒素原子間の相互作用の本質に関しては従来の報告は殆んど触れていない。本報告ではこの問題に統計力学を適用して上述の測定結果を基に相互作用エネルギーを算出し、溶質原子個々の物理量との間の関係に言及した。

2. 溶融合金系の化学ポテンシャルの導出

今、A原子 N_A 個、B原子 N_B 個よりなる置換型二元合金 AB にP原子 N_P 個がその格子間位置に侵入型に溶解しているものとする。溶融鉄合金の構造は融点直上では面心稠密立方構造に近いと考えられる³⁾から、侵入型格子点の数 N' は金属原子の総数Nと等しい。すなわち N_0 をP原子が存在しない侵入型格子点の数とすると、 $N' = N$, $N_A + N_B = N$, $N_0 + N_P = N'$ である。

次に $\eta_p^A \equiv \eta$ をA原子の周りにあるP原子の存在確率、 η_0^A をA原子の周りの侵入型格子点にP原子の存在しない確率、 η_p^B をB原子の周りに来るP原子の確率、 ζ_p^A をA原子の周りにあるB原子の確率、の如き記号を用いると、このような原子配列は次式によって η の関数として示す

ことが出来る⁴⁾.

$$\left. \begin{aligned} \eta_P^A &\equiv \eta, \quad \eta_O^A = 1 - \eta, \quad \eta_B^P = 1 - \eta_A^P = (N_P - N_A \eta)/N_P, \\ \eta_A^O &= N_A (1 - \eta)/N_O, \quad \eta_B^O = (N_O - N_A + N_A \eta)/N_O \\ &= (N_B - N_P + N_A \eta)/N_O, \\ \eta_P^B &= (N_P - N_A \eta)/N_B, \quad \eta_O^B = (N_B - N_P + N_A \eta)/N_B, \\ \zeta_B^A &= \eta \eta_B^P + \eta_O^A \eta_B^O = \eta (N_P - N_A \eta)/N_P + (1 - \eta) \\ &\quad (N_B - N_P + N_A \eta)/N_O, \\ &\vdots \\ \zeta_P^P &= \eta_A^P \eta_P^A + \eta_B^P \eta_P^B = N_A \eta^2/N_P + (N_P - N_A \eta)^2/N_P N_B \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

もし A-P 原子対間の相互エネルギー と B-P 原子間のエネルギーの大きさに差異がなければ各原子の配列は無秩序な分布, すなわち $\eta = N_P/N$, $\eta_O^A = (N - N_P)/N$, ……の如くなるが, 両者の間に可成の差がある場合には (1) 式のような一般式で表わさなければならない.

(1) 式に示すような原子配列を有する原子集団のエネルギー W は次式で与えられる.

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} N_A z \zeta_A^A \varphi_{AA} + \frac{1}{2} N_B z \zeta_B^B \varphi_{BB} + N_A z \zeta_B^A \varphi_{AB} + N_A z' \eta \varphi_{AP} \\ &\quad + N_B z' \eta_P^B \varphi_P^B + \frac{1}{2} N_P z \zeta_{PP} \varphi_{PP} = \frac{1}{2} (N_A \phi_A + N_B \phi_B) \\ &\quad + \frac{1}{2} N_A \zeta_B^A \phi_1 + N_A \eta \phi_{AP} + N_B \eta_P^B \phi_{BP} + \frac{1}{2} N_P \zeta_P^P \phi_{PP} \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

こゝで φ_{AA} , φ_{BB} , φ_{AB} , ……等はそれぞれ A-A, B-B, A-B …… 原子対間のエネルギーで $z \varphi_{AA} = \phi_A$, $z \varphi_{BB} = \phi_B$, $z' \varphi_{AP} = \phi_{AP}$ ……., $\phi_1 = 2 \phi_{AB} - (\phi_A + \phi_B)$, z は面心稠密立方構造における置換型格子点 (侵入型格子点) に最近隣接する置換型格子点 (侵入型格子点) の数, z' は面心稠密立方構造における置換型格子点 (侵入型格子点) に最近隣接する侵入型格子 (点置換型格子点) の数である.

(1) 式で表される原子配列を有する原子集団の自由エネルギー F^1 はその分配関数 P^1 さえ求めれば次式の関係から計算することが出来る.

$$\begin{aligned} F^1 &= -k T \ln P^1 = -k T \ln \left[G(\eta) e^{-\frac{W}{kT}} J_A^{N_A} J_B^{N_B} J_P^{N_P} \right] \\ &= -k T \ln G(\eta) + W - k T (N_A \ln J_A + N_B \ln J_B + N_P \ln J_P) \\ &\dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

こゝに, J_A , J_B , J_P は A, B, P 各原子が溶解した状態で有する内部分配関数, $G(\eta)$ は η が与えられたとき, N_A , N_B 個の A, B 原子を N 個の格子点上に, N_P 個の P 原子を N' 個の格子間位置に配列する方法の数であって次式で与えられる^{5), 6)}.

$$\begin{aligned} \ln G(\eta) &= N \ln N + N' \ln N' - (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B + N_P \ln N_P \\ &\quad + N_O \ln N_O) - z' \left\{ N_A \eta \ln \frac{\eta (N_B - N_P + N_A \eta)}{(1 - \eta) (N_P - N_A \eta)} \right. \\ &\quad + N_A \ln (1 - \eta) + N_B \ln \frac{(N_B - N_P + N_A \eta)}{N_B} \\ &\quad \left. + N_P \ln \frac{(N_P - N_A \eta)}{N_P} - N_P \ln \frac{(N_B - N_P + N_A \eta)}{N} \right\} \end{aligned}$$

4) 斎藤恒三: 金属誌, B-14 (1950), 1.

5) R. H. Fowler, & E. A. Guggenheim: Proc. Roy. Soc., 178 (1940), 189.

6) 竹内 栄: 金属誌, 5 (1941), 413.

$$+ N_0 \ln \frac{N}{N_0} \} \dots\dots\dots (4)$$

(3) 式に (2), (4) 式を代入すると自由エネルギー F^I は次式 (5) のように η の関数として得られる.

$$\begin{aligned} F^I = & \frac{1}{2} (N_A \psi_A + N_B \psi_B) + \frac{1}{2} N_A \zeta_{AB} \psi_1 + N_A \eta \Delta \psi_P + N_P \psi_{BP} \\ & + \frac{1}{2} N_P \zeta_{PP} \psi_{PP} - k T \left[N \ln N + N' \ln N' - N_0 \ln N_0 + N_A \ln \frac{J_A}{N_A} \right. \\ & + N_B \ln \frac{J_B}{N_B} + N_P \ln \frac{J_P}{N_P} \left. \right] + z' k T \left[N_A \eta \ln \frac{\eta (N_B - N_P + N_A \eta)}{(1 - \eta) (N_P - N_A \eta)} \right. \\ & + N_A \ln (1 - \eta) + N_B \ln \frac{(N_B - N_P + N_A \eta)}{N_B} + N_P \ln \frac{(N_P - N_A \eta)}{N_P} \\ & \left. - N_P \ln \frac{(N_B - N_P + N_A \eta)}{N} + N_0 \ln \frac{N}{N_0} \right] \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

こゝで $\Delta \psi_P \equiv \psi_{AP} - \psi_{BP}$ である.

(5) 式より溶融合合金中の P の化学ポテンシャル μ_P^I は次式となる.

$$\begin{aligned} \mu_P^I = & \frac{\partial F^I}{\partial N_P} = N_A \Delta \psi_P \frac{\partial \eta}{\partial N_P} + \psi_{BP} - k T \ln \frac{N J_P}{N_P} \\ & + z' k T \left[N_A \ln \frac{N_B \eta}{N_P - N_A \eta} - \frac{\partial \eta}{\partial N_P} + \ln \frac{N (N_P - N_A \eta)}{N_P N_B} \right] \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

ただし (6) 式では $\psi_{AB} \doteq \frac{1}{2} (\psi_A + \psi_B)$ と仮定し, $N_P \doteq 0$, $N_0 \doteq N$, $1 - \eta \doteq 1$, $N_B - N_P + N_A \eta \doteq N_B$ なる poor absorber の条件を入れて計算した.

A, B, P 原子の無秩序配列においては, B 原子の隣りに必ずしも P 原子が来ない確率, すなわち B-P 原子対を構成していない確率を含んでいるので, B-P 原子対の相互作用エネルギーを計算する場合それだけ大きく勘定することになる. こゝでは対エネルギーの算出を目的としているので, B 原子の周りに P 原子が 1 個だけ来ている確率, すなわち 1 個の B-P 対のみを形成している確率を用いて計算する必要がある.

B 原子の周りに P 原子が 1 個だけ来ている確率 $P(1)$ は (7) 式で与えられる.

$$P(1) = \frac{6!}{1!(6-1)!} \left(\frac{N_P}{N_P + N_0} \right)^1 \left(\frac{N_0}{N_P + N_0} \right)^5 \doteq 6 \frac{N_P}{N} \dots\dots\dots (7)$$

一方 $\frac{N_A}{N_P} \eta + \frac{N_B}{N_P} \eta_P^B = 1$ なる関係があるから B 原子の周りに P 原子の来る確率は

$$\eta_P^B = \frac{N_P - N_A \eta}{N_B} \dots\dots\dots (8)$$

(7) 式と (8) 式を等置して η を求めると

$$\eta = \frac{N_P}{N_A} \left(1 - 6 \frac{N_B}{N} \right) \dots\dots\dots (9)$$

(9) 式を (6) 式に代入すると, 結局溶融合合金中の P の化学ポテンシャルは次式で表わされる.

$$\begin{aligned} \mu_P^I = & \left(1 - 6 \frac{N_B}{N} \right) \Delta \psi_P + \psi_{BP} - k T \ln \frac{N J_P}{N_P} \\ & + z' k T \left[\left(1 - 6 \frac{N_B}{N} \right) \ln \frac{N}{6 N_A} \left(1 - 6 \frac{N_B}{N} \right) + \ln 6 \right] \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

一方P原子に関する内部分配関数 J_P は (11) 式で与えられる⁷⁾.

$$J_P = P_P v_P^0 \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\theta_P^1}{T} \right) \right\}^{-3} \cong P_P v_P^0 (T/\theta_P^1)^3 \dots\dots\dots (11)$$

ただし

ρ_P = P原子の核スピンの重率

v_P^0 = P原子の電子の基底状態の重率

θ_P^1 = P原子の溶鉄中でのデバイ温度

3. 気相の化学ポテンシャルの導出

気相中でP原子が2原子分子ガス P_2 として存在している場合の分配関数 $P_{P_2}^g$ は (11) 式によって与えられる.

$$P_{P_2}^g = \frac{V^{N_{P_2}}}{N_{P_2}!} \left\{ J_{P_2}^g \theta_{P_2}^g T_{P_2}^g v_{P_2} \frac{\rho_{P_2}}{\sigma} \right\}^{N_{P_2}} \dots\dots\dots (12)$$

これより気相中のPの化学ポテンシャル μ_P^g は (13) 式となる.

$$\begin{aligned} \mu_P^g &= k T \ln \sqrt{P} - \frac{7}{4} k T \ln T + \frac{k T}{2} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta_g}{T} \right) \right) \\ &\quad - \frac{k T}{2} \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{k^{7/2} 8\pi^2 I_A I_B v_{P_2} \rho_{P_2}}{h^2 \sigma} \right\} - \frac{x_d}{2} \\ &= k T \ln \sqrt{P} - \frac{7}{4} k T \ln T + \frac{k T}{2} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta_g}{T} \right) \right) \\ &\quad - \frac{k T}{2} \ln k - k T \ln \rho_P - \frac{x_d}{2} \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

ただし,

P = 2原子分子ガス P_2 の圧力

x_d = 2原子分子ガス P_2 , 1分子の解離エネルギー

$\ln k = \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{k^{7/2} 8\pi^2 I_A I_B}{h^2} \frac{v_{P_2}}{\sigma} \right\} =$ 分光学的測定結果から求められる化学
恒数⁸⁾

4. 窒素溶解度および相互作用母係数の導出

二相が平衡状態にある時には各相中のP原子に関する化学ポテンシャルが等しくなければならない. 従って (10) と (13) 式を等置してPの溶解度式として (14) 式を得る.

$$\begin{aligned} \ln x_P &= \ln v_P^1 / (\theta_P^1)^3 + \frac{5}{4} \ln T - \frac{1}{2} \ln k + \ln \sqrt{\rho} \\ &\quad + \frac{1}{2} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta_g}{T} \right) \right) - \frac{1}{k T} \left\{ (1 - 6x_B) \Delta\psi_P + \psi_{BP} - \frac{x_d}{2} \right\} \\ &\quad - z' \left\{ (1 - 6x_B) \ln \frac{1 - 6x_B}{6(1 - x_B)} + \ln 6 \right\} \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

いま, 活量の基準を無限稀薄溶液にとれば, 熔融純鉄中の窒素の活量係数 f_P は1である. 従

7) R. H. Fowler, & E. A. Guggenheim : *Statistical Thermodynamics*, (1960), 126, Cambridge University Press.

8) H. H. Landolt, & R. Börnstein : *Physikalisch Chemischen Tabellen*, (1936), 2349, Springer, Verlag.

って溶融合金中の窒素の活量係数におよぼす合金成分Bの影響は次式によって与えられる.

$$\ln f_P^{(B)} = \ln x_P(\text{pure Fe}) - \ln x_P(\text{alloy}) \dots\dots\dots (15)$$

(15) 式の右辺の第1項は(14)式で $x_B = 0$ とおいた時の x_P の値に対応している. 従って(14), (15) 式より(16)式を得る.

$$\ln f_P^{(B)} = -\frac{6}{kT} x_B J\psi_P + z' \left\{ (1-6x_B) \ln \frac{1-6x_B}{6(1-6x_B)} + \ln 6 \right\} \dots\dots (16)$$

(16) 式を x_B で偏微分すれば

$$\varepsilon_P^{(B)} = \frac{\partial \ln f_P^{(B)}}{\partial x_B} = -\frac{6}{kT} J\psi_P + z' \left\{ 6 \ln \frac{6(1-x_B)}{1-6x_B} + \frac{1-x_B}{1-6x_B} - 6 \right\} \dots (17)$$

こゝで, $x_B \rightarrow 0$ $z' = 6$ と置くと相互作用母係数 $\varepsilon_P^{(B)}$ が得られる.

$$\varepsilon_P^{(B)} = -\frac{6}{kT} J\psi_P + 34.4 = -\frac{6}{kT} (\psi_{AP} - \psi_{BP}) + 34.4 \dots\dots\dots (18)$$

5. 溶融純鉄および鉄合金の窒素溶解度

前章4において導出した溶解度式(14)を溶融純鉄系へ適用して $v_P^1/(\theta_P^1)^3$ および ψ_{AP} を決定することが出来る. すなわち, (14)において $x_B = 0$ とすれば純鉄の窒素溶解度式を得る.

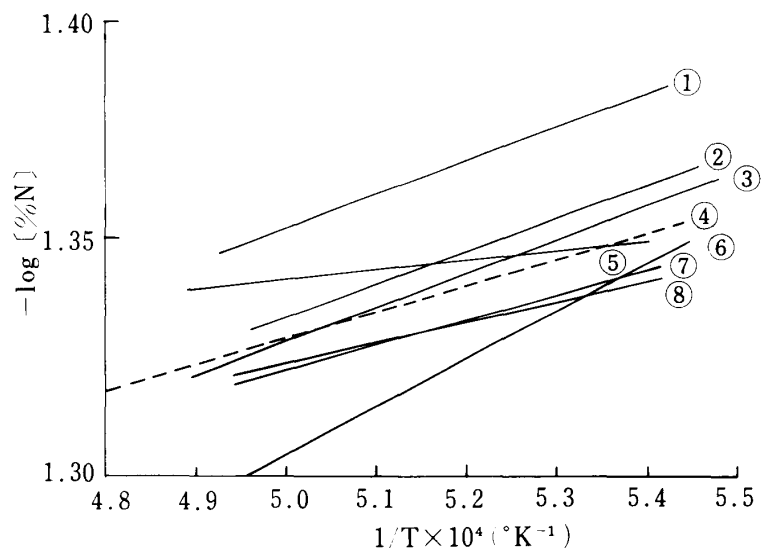
$$\log w_P = \log \frac{100M_P v_P^1 P^{\frac{1}{2}} T^{\frac{5}{4}}}{M_A k^{\frac{1}{2}} (\theta_P^1)^3} \left(1 - e^{-\theta_P^1/T} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{4.575T} \left(\psi_{AP} - \frac{x_d}{2} \right) \dots\dots\dots (19)$$

こゝに w_P は重量%濃度で表わしたPの濃度, M_A , M_P はそれぞれA, P原子の原子量である.

一方溶融純鉄への窒素溶解度に関する従来の測定値を集録し図示すると第1図の通りである. ④は著者ら⁹⁾の1900~2500°Cの温度範囲の測定結果を600°Cまで外挿したものであるが, 図から見られるように比較的妥当な値(温度勾配および1,600°Cにおける溶解度値 $w_P = 0.045\%$)を示していると考えられるので, これを用いて理論式中のパラメータの決定を行った.

その結果, 下記の値を得た.

$$\log v_P^1/(\theta_P^1)^3 = -7.26 \dots\dots\dots (20)$$



第1図 溶鉄の窒素溶解度と温度の関係

- | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| ① V. Kashyap et al. ¹⁰⁾ | ② H. Schtnck et al. ¹¹⁾ |
| ③ U. Kasamatu et al. ¹²⁾ | ④ T. saito et al. ⁹⁾ |
| ⑤ R. D. Peblke et al. ²⁾ | ⑥ T. Kootz, 13) |
| ⑦ V. Fuwa et al. ¹⁴⁾ | ⑧ V. Fuwa et el. 14) |

9) 斎藤恒三, 津 安英: 金属学会講演概要, No. 61, (1967), 123.

10) V. Kashyap, & N.Parlee: Trans. A. I. M. E., 212 (1958), 86.

$$z' N_0 \varphi_{AP} = N_0 \psi_{AP} = -86.87 \text{ kcal/g atom} \dots\dots\dots (21)$$

(20) 式中の v_p^1 は窒素原子の電子の基底レベルの重率で $v_p^1 \geq 1$ であるから近似的に

$$\theta_p^1 \cong 260^\circ \text{K} \dots\dots\dots (22)$$

となる. $T = 1900^\circ \text{K}$ とすると $\theta_p^1/T = 0.14 < 1$ となり, (11) 式で用いた近似の成り立つことが判る.

(21) 式の ψ_{AP} を (18) 式に代入すれば直ちに φ_{BP} が決定する. 種々の溶融鉄合金に関する相

第1表 溶質元素—窒素間の相互作用エネルギー (1600°C)

溶 質 元 素	相 互 作 用 助 係 数 $e_p^{(B)}$					φ_{BP} (eV/pair)
	文献(2)	文献(15)	文献 ⁽¹¹⁾ (16)	そ の 他	採 用 値	
B				0.094 17)	0.094	-0.764
C	0.25	0.135	0.125	0.13 18)	0.13	-0.755
O	0.05	-0.19	1.0 0.0	-0.12 14)	0.05	-0.768
Al	0.0025	0.006		-0.028 17)	0.0025	-0.782
Si	0.047	0.048	0.065	-0.037 19)	0.047	-0.762
P				-0.05 19)	0.05	-0.754
S			0.013 0.0	-0.0069 14)	0.0039	-0.779
Ti		-0.63		-0.93 20)	-0.93	-1.611
V	-0.10	0.11		-0.094 21)	-0.094	-0.872
Cr	-0.045	0.057		-0.044 19)	-0.045	-0.827
Mn	-0.020	0.020		-0.025 19)	-0.020	-0.804
Co	-0.011	0.005	0.0072	0.007 16)	0.011	-0.771
Ni	0.010	0.007	0.0095	0.009 19)	0.010	-0.772
Cu	0.009		0.0023	0.0020 22)	0.009	-0.773
As			0.018		0.018	-0.758
Se			0.0	0.006 14)	0.006	-0.775
Nb	-0.067				0.067	-0.899
Mo	-0.011	-0.013	-0.0043	0.013 10)	0.011	-0.803
Sn	0.007		0.0023		0.007	-0.768
Sb			0.008		0.0088	-0.763
Te				0.07 14)	0.07	-0.767
Ta	0.034				0.034	-0.772
W	0.002				0.002	-0.777

相互作用助係数 $e_p^{(B)}$ の測定値を集録して第1表に示し, あわせて φ_{BP} の値も並記した.

11) H. Schenck, & M. G. Froberg. and H. Graf : Archiv. Eisenhütten., **29** (1958), 673.

12) 笠松 裕, 的場幸雄: 鉄と鋼, **45** (1959), 100.

13) T. Kootz : Archiv. Eisenhütten., **15** (1941), 77.

14) 不破 裕, 万谷志郎, 石井不二夫: 学振19委, 7686 (1964).

15) 前川静弥, 中川義隆: 鉄鋼, **46** (1960) 972, 1438: 鉄鋼, **47** (1960), 748.

16) H., Sclenck, M. G. Froberg, a & d H. Graf : Archiv. Eisenhütten., **30** (1959), 533.

17) D. B., Evans, & R. D. Pehlke : Trans. A. I. M. E., **230** (1964), 1651.

18) T. Saito, : Sci. Rep. RITU., **A-2** (1950), 909.

19) F. C. Langenlerg, : Trans. A. I. M. E., **206** (1956), 1099.

20) M. M. Rao, & N. Parlee : Memcires Sci. Rev. Metallurg, **28** (1961), 52.

21) N. M. El Tayeb, & N. Parlee : Trans. A. I. M. E., **227** (1963), 929.

22) 佐野幸吉, 養輪 晋: 金属誌, **21** (1957), 569.

6. 溶融鉄合金中の溶質原子と窒素原子間の対エネルギー

溶融合金系の excess free energy をその成分の熱力学的性質から演繹的に導く試みは最近かなり行われるようになって来た^{23)~26)}, Mott²³⁾ は各成分の電気陰性度と solubility parameter を用いて二元合金系の混合性をかなり正確に推定している. この結果を和田, 斎藤²⁶⁾は溶鉄中の諸元素間の exchange energy に適用して相互作用母係数を導き, 実測とかなりよく一致した結果を得ている. また Varley,²⁴⁾ 下地²⁵⁾ らは Wigner-seitz の方法を用いて金属溶液の excess energy の計算を行っている. しかしながらこれらの理論はいずれも系を構成している諸元素の純粋状態が凝縮相である場合にのみ用いられるもので, これをそのままガス相を含む系に適用することは出来ない. そこで中西, 斎藤²⁷⁾は溶鉄の水素溶解度におよぼす溶質元素の影響を考察する際, excess energy を求める方法を採らず, 溶鉄中で溶質原子と水素原子は共に電子を放出してイオンとして存在するものとし, 対エネルギーは静電ポテンシャルと力学的ポテンシャルから成るものとしてかなりの成功をおさめている. また近年 Johnson, March²⁸⁾が実験的に得ている動径分布関数を Born-Green の式に代入して, 液体ナトリウムの原子間ポテンシャルが非金属液体の場合と異なり, 振動型であることを見出している. このようなポテンシャルの振動はイオンに対する自由電子ガスの不完全な遮蔽から来るものである. これらのことから溶鉄原子は電子を放出してイオンとして存在し, この中に挿入された溶質原子もまた数個の自由電子を放出してイオンの形態で存在するものと考えすることは妥当であろう. そこでまず第1に溶鉄原子及び溶質原子は何価のイオンとして存在するか考察してみる. 現在, 液体金属の電子構造は明確ではないが²⁹⁾, 帯磁率, ホール係数, 電気伝導度等の測定結果によれば, 純金属液体或いは充分稀薄な溶液では価電子はほぼ自由電子に近い挙動を示している. したがって本論文においても溶質原子の放出した電子は自由電子としてふるまうものとする. そこで溶質原子が溶鉄中で放出する電子数 n を計算するために次の方法をとる.

一般に金属の凝集エネルギーは自由電子模型によれば次式で表わされる³⁰⁾

$$\begin{aligned} -E_{\text{coh}}(\text{ryd.}) &= E_{\text{I}} + E_{\text{O}} + E_{\text{F}} + E_{\text{ex}} + E_{\text{corr.}} \\ &= E_{\text{I}} - \frac{3a}{r} + \frac{\rho_0^2}{r^3} + \frac{2.21}{r^2} n^{\frac{5}{3}} + \frac{0.284}{r} n^{\frac{4}{3}} \\ &\quad - 0.115n + 0.031n \ln \frac{r}{n^{\frac{1}{3}}} \dots\dots\dots (23) \end{aligned}$$

こゝで E_{I} はイオン化エネルギー, E_{O} は電子のもつ基底状態のエネルギー, E_{F} はフェルミ・エネルギー, E_{ex} は電子間の交換エネルギー, $E_{\text{corr.}}$ は電子間の相関エネルギー, r は原子球の半径, n は原子芯外の電子の数, ρ_0 は原子芯のポテンシャルの形に依存する量, $a = 0.6n^2 + 0.4n^{3/4}$ である.

平衡状態においては $\partial E / \partial r = 0$ が成立しなければならないことから次式 (24) が得られる.

$$\rho_0^2 = \frac{1}{3} \left(3a - 0.284n^{\frac{1}{3}} r^2 - \frac{2}{3} \cdot 2.21n^{\frac{5}{3}} r + \frac{1}{3} \cdot 0.031n r^3 \dots\dots\dots (24) \right)$$

23) B. W. Mott : Phil. Mag., **2** (1957), 259.

24) J. H. O. Varley : Phil. Mag., **45** (1954), 887.

25) M. Shimoji : J. Phy. Soc. Japan, **14** (1959), 1525.

26) 和田春枝, 斎藤恒三 : 金属誌, **25** (1961), 195.

27) 中西恭二, 斎藤恒三 : 選研彙, **21** (1965), 1.

28) M. D. Johnson, & N. H. March : Phys. Letters, **3** (1963), 313.

29) 竹内 栄 : 金属学会々報, **5** (1966), 479.

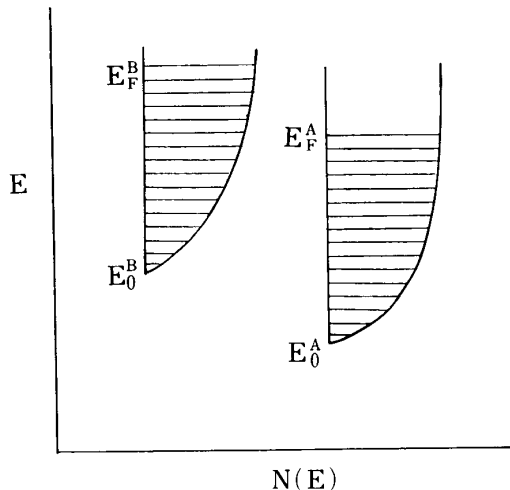
30) H. Brooks : Trans. A. I. M. E., **22** (1963), 546.

これを (23) 式に代入すれば結局金属の凝集エネルギーは (25) 式で与えられる.

$$-E_{\text{coh}} = E_I - \frac{1.2}{r} n^2 - \frac{0.611}{r} n^{\frac{4}{3}} + \frac{0.737}{r^2} n^{\frac{5}{3}} - 0.105n + 0.031n \ln \frac{r}{n^{\frac{1}{3}}} \quad \dots\dots\dots (25)$$

この式は多価金属に対して比較的良好に成り立つ式であるが, 遷移金属では成立しないといわれている. それは電子に端数のないことから, n は整数のみをとるものとするからであろう. しかしもし n は端数もとれるものとすれば, すなわち有効電子数の考え³¹⁾を導入すれば, (25) 式は遷移金属についても成り立つものと考えてもあながち間違いではなかろう. そこで $1,600^\circ\text{C}$ における溶鉄の凝集エネルギーを Elliott の table³²⁾から計算すれば, $E_{\text{coh}}^{\text{Fe}} = 0.286 \text{ ryd.}$ となる. この値を (25) 式に入れ, $n = 0 \sim 3$ の間で満足する値を求めると $n = 1.55$, $E_I = 1.24 \text{ ryd.}$ となる. つまり溶鉄原子は 1.55個の電子を自由電子として放出し, 自らは 1.55価にイオン化しているものと見做される. 次にこのような溶鉄中に挿入された溶質原子はどんな n の値をとるか求めることにする.

(23) 式の導出の際にも用いられているが, 通常純金属の凝集エネルギーを計算する時には Wigner-seitz の cellular method³¹⁾ が用いられている. しかし A と B 原子からなる合金においてはもはや Wigner-seitz の境界条件は適用されない. すなわち基底状態のエネルギー E_A^0 , E_B^0 に応ずる固有関数を U_A^0 , U_B^0 とすると, 一般に U_A^0 と U_B^0 は原子胞の境界において異なる振幅をもち, その結果互に一致しない. すなわち原子胞の境界において U_A^0 と U_B^0 は不連続である.



第2図 2元合金の2バンドの模式図

したがって, U_0 は溶液全体を通して, 一価で且つ連続であるように修正しなければならない. しかし境界条件における固有関数の変化はあまり大きくなく無視出来るものとすれば, 合金中の A 原子胞にある電子の平均エネルギー E_A は純金属 A 中の原子胞にある電子の平均エネルギーに等しい. 同様に合金中の B 原子胞にある電子のエネルギー E_B は純金属 B 中の電子エネルギーに等しい. したがって, 合金の中にある電子のエネルギーは 2つのバンドに分割されていることになる²³⁾. すなわち, 第2図に模式的に示すように, 合金中で A 原子の電子は基底状態のエネルギー E_A^0 に加えて種々のレベルからなる運動のエネルギー E_F^A をもち, 一方 B 原子に属する電子は E_B^0 に加えて E_F^B

をもって存在している. しかしながら, 合金が安定に存在するためには電子の再配列, すなわちもし仮に B バンドの最高のエネルギー・レベルにある電子が A バンドの最高レベルにある電子よりも高いエネルギーをもっているとすれば, B バンドから A バンドの未だ占有されていないレベルへの移動が起り, その移動は各最高エネルギー・レベルが一致するまで続くであろう. したが

31) N. F. Mott, & H. Jones : *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, (1958), Dover Publications, Inc.

32) J. F. Elliott, & M. Gleiser : *Thermochemistry for steelmaking*, (1960), Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

って合金が安定に存在するためには各電子の全エネルギー, E_A , E_B が等しい, すなわち $E_A = E_B$ が成り立つ必要がある.

電子の全エネルギー E は (23) 式の右辺第 2 項以下で与えられる, すなわち

$$E(\text{ryd}) = -\frac{1.2}{r} n^2 - \frac{0.611}{r} n^{\frac{4}{3}} + \frac{0.737}{r^2} n^{\frac{5}{3}} - 0.105n \\ + 0.031n \ln \frac{r}{n^{\frac{1}{3}}} \dots \dots \dots (26)$$

いま A 原子を鉄原子 (Fe), B 原子を溶質原子 (B) とすれば,

$$-\frac{1.2}{r_B} n_B^2 - \frac{0.611}{r_B} n_B^{\frac{4}{3}} + \frac{0.733}{r_B^2} n_B^{\frac{5}{3}} - 0.105n_B + 0.031n_B \ln \frac{r_B}{n_B^{\frac{1}{3}}} \\ = -\frac{1.2}{r_{Fe}} n_{Fe}^2 - \frac{0.611}{r_{Fe}} n_{Fe}^{\frac{4}{3}} + \frac{0.733}{r_{Fe}^2} n_{Fe}^{\frac{5}{3}} - 0.105n_{Fe} \\ + 0.031n_{Fe} \ln \frac{r_{Fe}}{n_{Fe}^{\frac{1}{3}}} \dots \dots \dots (27)$$

が安定条件を与える式である. 前述のように $n_{Fe} = 1.55$ と求まっているから, この値を (27) 式に代入すれば n_B すなわち溶鉄中で溶質原子が放出する電子数を決定することが出来る. その結果を第 2 表及び第 3 図に φ_{BP} と共に示した. 図に見られるように, C, B, Ta, Sn 等の元素は $\varphi_{(i)}$ から $\varphi_{(v)}$ の直線群で表わされるのに対し, Mn, Cr, V 等の所謂遷移元素は直線 $\varphi_{(i)} \sim \varphi_{(v)}$

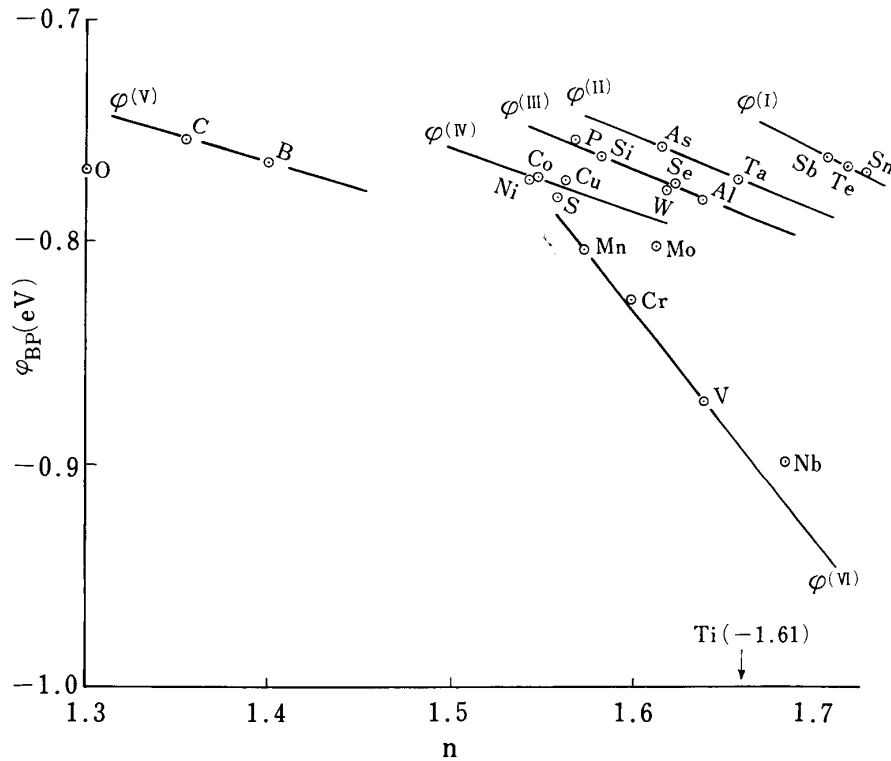
第 2 表 溶質元素の価電数と原子半径

	n	φ_{BP} (eV)	R_B (Å)		n	φ_{BP} (eV)	R_B (Å)
B	1.40	-0.764	0.98	Ni	1.54	-0.772	1.244
C	1.36	-0.755	0.914	Cu	1.57	-0.773	1.276
O	1.30	-0.768	0.66	As	1.62	-0.758	1.39
Al	1.64	-0.782	0.74	Se	1.63	-0.775	1.40
Si	1.59	-0.762	1.429	Nb	1.69	-0.775	1.456
P	1.57	-0.754	1.316	Mo	1.62	-0.899	1.386
S	1.56	-0.779	1.28	Sn	1.73	-0.803	1.620
Ti	1.66	-0.779	1.27	Sb	1.73	-0.768	1.542
V	1.54	-1.611	1.467	Te	1.71	-0.763	1.59
Cr	1.54	-0.872	1.338	Ta	1.72	-0.767	1.60
Mn	1.60	-0.827	1.357	W	1.66	-0.772	1.457
Co	1.60	-0.827	1.267		1.62	-0.777	1.394
	1.58	-0.804	1.306				
	1.55	-0.771	1.261				

に比してより大きい勾配をもつ直線 $\varphi_{(vi)}$ で表わされる. このことから, 直線 $\varphi_{(i)} \sim \varphi_{(v)}$ で表わされる元素群と $\varphi_{(vi)}$ で表わされる元素群と窒素原子との相互作用は幾分異なる機構によって生じるものと考えられるので, 別々に考察することにする.

まずはじめに直線 $\varphi_{(i)} \sim \varphi_{(v)}$ で表わされる元素群と窒素の相互作用エネルギーを考察する. この場合, 前述の如く溶質原子は $+n$ 価にイオン化していることは勿論であるが, 窒素原子も α 個の電子を放出して $+\alpha$ 価のイオンとして存在するものと仮定する. そうすると φ_{BP} の静電的ポテンシャルは n 個の電子を放出した溶質イオン B^{+n} と α 個 ($0 < \alpha \leq 5$) の電子を放出した窒素イオン $P^{+\alpha}$ の間の有効ポテンシャル及び溶質原子と窒素原子が放出した $(n+\alpha)$ 個の自由電子と溶質イオン B^{+n} 及び窒素イオン $P^{+\alpha}$ との間の引力ポテンシャルとに分解出来るであろうこのほか φ_{BP} へ寄与するポテンシャルとしては溶質原子と窒素原子の間に力学的に作用するポ

テンシタルがある。したがって φ_{BP} を次の如く分解して考えることが出来る。



第3図 φ_{BP} と有効電子数 n の関係

$$\varphi_{BP} = \varphi_{BP}^{\text{electrostatic}} + \varphi_{BP}^{\text{mechanical}} \dots\dots\dots (28)$$

$$\varphi_{BP}^{\text{electrostatic}} = \varphi_{BP}^{B+n-P+\alpha} + (n+\alpha) \varphi^{\text{electron-ion}} \dots\dots\dots (29)$$

ただし

$\varphi_{BP}^{B+n-P+\alpha}$ = 鉄原子の放出した自由電子の海の中でイオン間に有効に働くクーロン力ポテンシタル。

$\varphi_{BP}^{\text{electron-ion}}$ = 自由電子1個とイオン間の平均ポテンシタル。

(29) 式の右辺第1項 $\varphi_{BP}^{B+n-P+\alpha}$ には次式の振動型ポテンシタル³³⁾を適用することが出来る。

$$\varphi_{BP}^{B+n-P+\alpha} = \frac{\pi a_0 n \alpha e^2}{k_F (2\pi k_F a_0 + 1)^2} \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \dots\dots\dots (30)$$

こゝで $a_0 \left(= \frac{h^2}{me^2} \right)$ は Bohr 半径であり, r は原子間距離, $k_F (= 3\pi^2 \rho_e)^{1/3}$ は Fermi 面の波数で電子密度 ρ_e が判れば求まる。

さて(30)式を実際に溶鉄中に適用して, その大きさを調べてみる。前述のように溶鉄は+1.55価にイオン化していると考えられるので, $\rho_e = \frac{7.14}{56} \times 1.55 \times 6 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3} = 1.19 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, $k_F = 1.52 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ となり, 結局

$$\frac{\pi a_0 e^2}{k_F (2k_F a_0 + 1)^2} = 0.428 \times 10^{-24} \text{ eV cm}^3 \dots\dots\dots (31)$$

つぎに $1/r^3$ の変化を調べる。第2表に各種溶質原子の半径を Pauling³⁴⁾より採って示した。

33) A. Blandin, & J.L. Déplanté : J. Phys. Radium, 23 (1962), 609.

34) L. Pauling : *The Nature of The chemical Bond*, (1940), George Banta Company, Inc.

炭素原子から錫原子までの、これらの値と窒素の原子半径 0.90\AA を加えた原子間距離 r の変化は 1.87\AA から 2.52\AA まで約 29% であるのに対し、 $1/r^3$ の変化は約 85% もある。しかしながら、これらの元素の中で比較的原子半径の接近したものどうしを一群として細分すると、例えば Sb-Te-Sn 群では $1/r^3$ の変化は約 3.4% でありこの程度の変化では $1/r^3$ を定数と見做すことが出来よう。したがってこれらの細分化した群に属する元素に対しては、

$$\varphi_{BP}^{B^{+n}-P^{+\alpha}} \cong K n \alpha \dots\dots\dots (32)$$

となる。

また、(29) 式第 2 項の $\varphi^{\text{electron-ion}}$ は明白に表わされない頃であるが、陽イオンと電子との間のポテンシャルであることからクーロン・ポテンシャルを想像すれば、その値は r に対してそれ程鋭敏な変化をしないものと考えられるから、 $\varphi^{\text{electron-ion}}$ も r に依存しない定数と見做すことが出来る。したがって (29) 式は (33) 式と書ける。

$$\begin{aligned} \varphi_{BP}^{\text{electrostatic}} &= K n \alpha + (n + \alpha) \varphi^{\text{electron-ion}} \\ &= (K \alpha + \varphi^{\text{electron-ion}}) n + \alpha \varphi^{\text{electron-ion}} \dots\dots\dots (33) \end{aligned}$$

ただし、 K は正の定数、 $\varphi^{\text{electron-ion}}$ は負の定数である。

つぎに $\varphi^{\text{mechanical}}$ を考察する。1,000°C における溶鉄の格子間距離は 3.74\AA であり、その中間の侵入型席に窒素原子が入るものとすれば、鉄の原子半径 (1.26\AA) と窒素の原子半径 (0.90\AA) の和は溶鉄の格子間距離の半分 (1.87\AA) よりも大きくなり、格子が歪むことになる。その上鉄原子より大きい半径を有する溶質原子が鉄原子と置換している時にはその周りの窒素原子の入る侵入型席はかなり押し縮められて歪みエネルギーが蓄わえられるであろう。その結果 $\varphi^{\text{mechanical}}$ は φ_{BP} に正の寄与をするものと考えられる。この寄与は溶質原子の原子半径が増大すればするほど大きくなり、第 3 図の直線 $\varphi^{(V)}$ から $\varphi^{(i)}$ に行くにつれて $\varphi^{\text{mechanical}}$ の値は増大するものと考えられる。しかしながら原子半径の類似した溶質元素群ではほぼ一定であろう。したがって、これらの元素群に対して (28) 式は次式となる。

$$\begin{aligned} \varphi_{BP} &= \varphi_{BP}^{B^{+n}-P^{+\alpha}} + (n + \alpha) \varphi^{\text{electron-ion}} + \varphi^{\text{mechanical}} \\ &= (K \alpha + \varphi^{\text{electron-ion}}) n + \alpha \varphi^{\text{electron-ion}} + \varphi^{\text{mechanical}} \\ &= A n + C \dots\dots\dots (34) \end{aligned}$$

したがって、これらの元素群では φ_{BP} は n の 1 次関数となり、第 3 図に見られるように $\varphi^{(i)}$ から $\varphi^{(V)}$ の直線で表わされ得ることが判る。また r が増大するにつれて $1/r^3$ は減少し、その結果 A もまた減少するので n の係数の絶対値は相対的に増加することから、これらの直線の勾配が r の増加と共に次第に増大する理由が判る。

(34) 式に対応する実験式の一例を示すと

$$\varphi^{(i)} = -0.28n - 0.29 \dots\dots\dots (35)$$

$$\varphi^{(V)} = -0.25n - 0.41 \dots\dots\dots (36)$$

これらの式と (34) 式を比較すれば (37)、(38) 式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} K^{(i)} \alpha + \varphi^{\text{electron-ion}} &= -0.28 \\ K^{(V)} \alpha + \varphi^{\text{electron-ion}} &= -0.25 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (37)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha \varphi^{\text{electron-ion}} + \varphi_{(i)}^{\text{mechanical}} &= -0.29 \\ \alpha \varphi^{\text{electron-ion}} + \varphi_{(V)}^{\text{mechanical}} &= -0.41 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (38)$$

(37) 式より α および $\varphi^{\text{electron-ion}}$ が求まり, それらの値を (38) 式に代入すれば $\varphi_{(i)}^{\text{mechanical}}$, $\varphi_{(v)}^{\text{mechanical}}$ を決定することが出来る.

計算の結果, $\alpha = 1.90$, $\varphi^{\text{electron-ion}} = -0.31(\text{eV})$, $\varphi_{(i)}^{\text{mechanical}} = 0.29(\text{eV})$, $\varphi_{(v)}^{\text{mechanical}} = 0.17(\text{eV})$ となる. これより $\varphi_{\text{BP}}^{B^{+n}-P^{+\alpha}} = K n \alpha < (n + \alpha) \varphi^{\text{electron-ion}}$, すなわち溶質原子と窒素原子との対エネルギーに対して最も大きく寄与しているのは自由電子によるものである. また予想通り $\varphi_{(i)}^{\text{mechanical}} > \varphi_{(v)}^{\text{mechanical}}$ の関係が成立していることが判る.

さてつぎに直線 $\varphi_{(vi)}$ で表わされる遷移元素群の φ_{BP} について考察する.

第3図から判るように, これらの元素では φ_{BP} の絶対値が他の元素の値に比較して大きいこと, および直線 $\varphi_{(vi)}$ は他の直線に比べて約4倍も大きい勾配をもっていることからこれらの元素は前述と全く別の機構によって窒素原子と相互に作用していると考えるのが妥当であろう.

すなわちよくいわれるようにその本質は共有結合であって自由電子論的な取扱いは不可能なものと考えられる.

しかし本論文においては溶質原子はイオン化しているものとして取り扱い, その結果 φ_{BP} が直線 $\varphi_{(vi)}$ で表わされること, およびイオン結晶の凝集エネルギーは共有結合結晶の凝集エネルギーに匹敵する大きさを示すことから, 溶鉄中で窒素原子は β 個の電子を受け取り $P^{-\beta}$ なる陰イオンとなり, 溶質イオン B^{+n} とクーロン力によって結合しているものと仮定する. したがって φ_{BP} は次式で表わされる.

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{\text{BP}} &= \varphi_{\text{BP}}^{\text{electrostatic}} + \varphi_{(vi)}^{\text{mechanical}} \\ &= \varphi_{\text{BP}}^{B^{+n}-P^{-\beta}} + n\varphi^{\text{electron}-P^{-\beta}} + \varphi_{(vi)}^{\text{mechanical}} \\ &= -\frac{n\beta e^2}{r} + n\varphi^{\text{electron}-P^{-\beta}} + \varphi_{(vi)}^{\text{mechanical}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (39)$$

こゝで, $n\varphi^{\text{electron}-P^{-\beta}}$ は溶質原子が放出した n 個の電子と窒素イオン $P^{-\beta}$ との体力ポテンシャルであり, $n\varphi^{\text{electron}-P^{-\beta}} = b/r^\rho$ とし, 平衡条件を入れれば (39) 式は (40) 式となる.

$$\varphi_{\text{BP}} = -\frac{n\beta e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{\rho}\right) + \varphi_{(vi)}^{\text{mechanical}} \dots\dots\dots (40)$$

こゝで b, ρ は定数である. 前述のように, r の変化 ($0.216\text{\AA} \sim 2.36\text{\AA}$) に対する $1/r$ の変化はそれ程鋭敏ではないと考えられる. 従って

$$\varphi_{\text{BP}} = -D \left(1 - \frac{1}{\rho}\right) n + \varphi_{(vi)}^{\text{mechanical}} \dots\dots\dots (41)$$

となる. こゝで D は正の定数である.

ρ の値が変わっても φ の値はきわめてわずかしき変化しないから, 仮に $\rho = 8$ と採り実測値

$$\varphi_{(vi)} = -1.05n + 0.84 \dots\dots\dots (42)$$

と比較すれば, β の値は約 0.2 となる. また $\varphi_{(vi)}^{\text{mechanical}}$ の値は $0.84(\text{eV})$ となる. この値は前述の $\varphi_{(i)}^{\text{mechanical}} = 0.29$ よりはるかに大きいこれは侵入型合金の特徴を表わすものでこのような大きな歪エネルギーに打勝つために窒素原子はこれらの金属と積極的に結合することによって全体のエネルギーを低くしているものと考えられる. つまりこれら遷移金属の $3d$ 軌道が窒素原子の P 軌道と重なり合って共有結合をなしているものと予想される^{35), 36)}.

35) 藤田英一, 井口征夫: 金属誌, 33 (1969), 28.

36) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 金属誌, 32 (1968), 831.

7. 結 言

溶鉄および溶融鉄合金の窒素吸収について統計熱力学的考察を行なった。その際、溶質元素Bの周りにNが1個来る確率を導入して溶解度式及び相互作用母係数を導出し、それよりBとNの相互作用エネルギーを従来の窒素溶解度の実測値から求め且つ考察した。その結果を略記すると次の通りである。

- (1) 溶鉄中で窒素イオンの受ける力は自由電子による吸引力、自由電子の海の中で溶質イオンから受ける有効ポテンシャルによる力および歪み力である。
- (2) この3種の力の中、最も大きく寄与するものは自由電子によるものである。しかし
- (3) Ti, V, Cr, Mn 等の遷移元素と窒素原子との対エネルギーは自由電子によるものではなくその本質は共有結合であろうが、窒素原子は電子を受け取り陰イオンの形態で溶鉄中で存在するものと考えて取扱った。